

УДК 622.279.72

ОБЗОР МИРОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ДОБЫЧИ ПРИРОДНОГО ГАЗА



OVERVIEW OF WORLDWIDE TECHNOLOGIES FOR THE PREVENTION OF HYDRATE FORMATION IN THE NATURAL GAS PRODUCTION SYSTEM

Обидина Анастасия Алексеевна

студентка направления подготовки 21.04.01
«Нефтегазовое дело»
(магистерская программа «Эксплуатация скважин
в осложнённых условиях»),
Санкт-Петербургский горный университет
anastasiya-obidina@mail.ru

Жарикова Наиля Халимовна

кандидат технических наук,
доцент кафедры разработки и эксплуатации
нефтяных и газовых месторождений,
Санкт-Петербургский горный университет
Zharikova_Nkh@pers.spmi.ru

Кусова Лизавета Геннадиевна

студентка направления подготовки
21.05.06 «Нефтегазовые техника и технологии»,
Санкт-Петербургский горный университет
kusovalisa@gmail.com

Аннотация. Образование гидратов природного газа в стволе эксплуатационных скважин и призабойной зоне пласта может стать причиной серьёзных проблем в процессе добычи газа. Отсутствие своевременного применения технологий предотвращения гидратообразования приводит к недопустимому снижению производительности газовых скважин, изменению эксплуатационного режима, а также к высоким временным и экономическим затратам для устранения последствий закупорки гидратами скважины или призабойной зоны пласта. В статье произведён анализ состояния и тенденций развития мировых технологий в области предотвращения гидратообразования в системах добычи природного газа, а также выявление перечня научных и прикладных проблем по направлению исследования. Рассмотрены мировые технологии предотвращения гидратообразования в стволе скважины и в призабойной зоне пласта. Приведены современные достижения в исследовании проблемы гидратообразования и оценена вероятность внедрения новых технологий на отечественных месторождениях.

Ключевые слова: гидраты; гидратообразование; кинетические ингибиторы; термодинамические ингибиторы; методы предотвращения и контроля гидратообразования.

Obidina Anastasia Alekseevna

Student Training Direction 21.04.01
«Oil and Gas Business»
(Master's program «Operation
of Wells in Complicated Conditions»),
Saint Petersburg Mining University
anastasiya-obidina@mail.ru

Zharikova Nailia Khalimovna

Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor of the Department
of Development and Operation
of Oil and Gas Fields,
Saint Petersburg Mining University
Zharikova_Nkh@pers.spmi.ru

Kusova Lizaveta Genadievna

Student Training Direction 21.05.06
«Oil and Gas Equipment
and Technologies»,
Saint Petersburg Mining University
kusovalisa@gmail.com

Annotation. The formation of natural gas hydrates in the wellbore and bottomhole zone of production wells can cause serious problems in the process of gas production. Lack of timely application of technologies to prevent hydrate formation leads to unacceptable loss of productivity of gas wells, changes in the operating mode, as well as to high time and economic costs to eliminate the consequences of plugging with hydrates of the well or bottomhole formation zone. In article, an analysis of the status and trends in the world's technology to prevent hydrate formation in natural gas production systems, as well as identifying a list of scientific and applied problems in the direction of the study was carried out. The world technologies of hydrate prevention in the wellbore, as well as in the bottomhole zone of the reservoir are considered. Modern achievements in the study of the problem of hydrate formation are given and the probability of introducing new technologies in domestic fields is estimated.

Keywords: hydrates; hydrate formation; kinetic inhibitors; thermodynamic inhibitors; hydrate prevention and control methods.

Гидраты природного газа представляют собой кристаллические твёрдые вещества, сформированные в процессе заполнения пустого пространства кристаллической решётки жидкости молекулами газа. Водородная связь позволяет соединить молекулы воды в геометрически идеальную форму, а, в свою очередь, ван-дерваальсовы силы запирают молекулы газа в свободных полостях этой формы. Чаще всего внимание исследователей обращено к гидратам, в которых газом гидратообразователем является метан, этан, пропан, азот, диоксид углерода или сероводород [1].

В зависимости от строения кристаллической решётки и расположения молекул газа в ней гидраты делят на типы или структуры. В природе встречаются три типа гидратов: I (первый тип), II (второй тип) и тип H. Однако в геологии и нефтегазовой отрасли широко распространены первые две структуры. Структура решётки в гидратах первого представлена на рисунке 1.

Гидрат I типа состоит из объёмно-центрированной кубической решётки. Элементарная ячейка содержит 46 молекул воды, которые формируют шесть больших полостей и две малые.

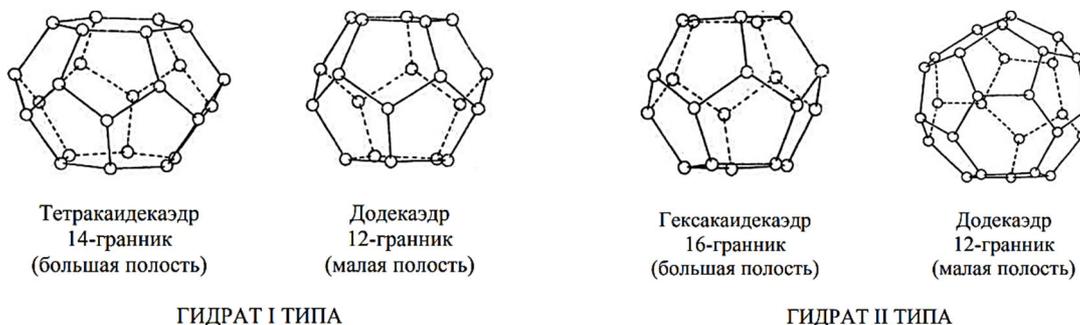


Рисунок 1 – Типы полиэдрических ячеек, образующих структуру решётки в гидратах I типа [1]

Рисунок 2 – Типы полиэдрических ячеек, образующих структуру решётки в гидратах II типа [1]

Кристаллическая решетка в гидратах природного газа в основном представлена вторым типом структуры, представленным на рисунке 2.

II тип гидрата представляет собой гранецентрированную алмазную кубическую решетку, состоящую из 136 молекул воды – восьми больших полостей и шестнадцати малых.

Образование гидрата происходит только тогда, когда давление газа в исследуемой системе больше, чем давление разложения гидрата [2]. Также важным условием гидратообразования является наличие ядер кристаллизации, в роли которых не всегда может выступить именно вода.

Современные достижения в области гидратообразования направлены на исследование процесса диссоциации газовых гидратов [3–9], так как это напрямую влияет на разработку технологий борьбы с гидратами или добычи газа из нетрадиционных залежей – гидратных. Также ученые продолжают вносить свой вклад в изучение такой сложной темы, как кинетика гидратообразования [10–15] и выявление зависимости различных добавок на скорость образования и разложения газовых клатратов [16–18].

В работах [19–21] подробно описаны осложнения, к которым приводит гидратообразование в скважине. Также поднимается актуальный вопрос о разработке методики подбора технологических режимов работы скважин, подверженных формированию гидратов в стволе и призабойной зоне.

Проблемы, связанные с образованием гидратов в газовых скважинах, всё чаще появляются в процессе бурения и добычи природного газа. Наиболее часто данное осложнение встречается на месторождениях северных регионов, для которых характерна низкая температура в скважинах из-за наличия теплообмена с многолетнемёрзлыми породами. Высокая вероятность гидратообразования в системах добычи газа создает угрозу для безопасной добычи природного топлива. При закупорке потока сформированной гидратной пробкой создаётся значительный перепад давления между входом в гидрат и выходом. После механического удаления или растепления гидратной пробки происходит высвобождение значительного потока природного газа под давлением, который негативно сказывается на работе промыслового оборудования. Помимо этого, необходимы дополнительные временные и экономические ресурсы для восстановления рабочих характеристик скважины. По этим причинам предупреждение гидратообразования в системе добычи природного газа преимущественно лучше, чем борьба с уже сформированными гидратами.

Целью данного исследования является проведение анализа существующих мировых технологий предотвращения гидратообразования и выбор наиболее подходящего для отечественных месторождений Крайнего Севера способа предотвращения гид-

ратообразования. Данный регион характеризуется наличием ММП в геологическом разрезе скважины, а также низкой температурой пластового газа. Данные условия накладывают ограничения на применение эффективных для других условий способов предотвращения гидратообразования в системе добычи газа. Также для добычи трудноизвлекаемого газа туронских залежей малой глубины залегания используют осложненную конструкцию скважин: скважины с восходящим окончанием и двухзабойные скважины. Подобные конструкции скважин приводят к сложностям подачи ингибитора гидратообразования на забой, что кратно повышает риск образования гидратов не только в стволе скважины, но и призабойной зоне пласта.

Существующие исследования и изобретения опираются на следующие основные способы предотвращения гидратообразования в системе добычи газа:

- 1) технологический метод – обеспечение безгидратного режима работы скважины, контролируя термобарические параметры и скорость потока газа;
- 2) химический способ – подача ингибитора гидратообразования;
- 3) физический метод – тепловое, электромагнитное, акустическое воздействия.

К перечисленным способам предотвращения гидратообразования можно отнести способы, направленные на контроль влагосодержания скважинной продукции, а также осушка газа в процессе подготовки. В настоящее время на газовых промыслах применяют абсорбционную осушку газа диэтиленгликолем или триэтиленгликолем. Триэтиленгликоль позволяет очищать газ от влаги с более глубокой степенью осушки, а также обладает большим процентом регенерации [19]. Чем меньше жидкости находится в добываемом газе, тем ниже вероятность образования гидратов.

Тепловое воздействие или растепление скважины и призабойной зоны пласта заключается в поэтапной закачке горячего раствора, разогретого до температур + 50 °С, в затрубное пространство на протяжении определенного времени. Данный способ обеспечивает предотвращение гидратообразования путем поддержания температуры выше условий гидратообразования и увеличивает время охлаждения до достижения температуры образования гидрата. Также в качестве забойных нагревателей в практике используют огневые, дроссельные и электрические нагреватели [22].

Технология теплового воздействия наиболее эффективна для газовых неглубоких залежей с высокими пластовыми температурами, что нехарактерно для скважин, эксплуатация которых ведётся в зонах многолетнемёрзлых пород [23]. По этой причине данная технология не нашла широкого распространения на месторождениях Крайнего Севера.

Электромагнитное воздействие на гидратсодержащую среду приводит к ускоренному разложению кристаллической решетки газогидратов, а также позволяет предотвратить формирование новых каркасов из молекул воды. Способ предотвращения образования газовых гидратов, предложенный О.Н. Журавлёвым и др. [RU 2380530 С2], заключается в использовании генераторов шумовых сигналов, обеспечивающим одновременное воздействие многочастотным широкополосным сигналом со сплошным спектром частот в диапазоне от 10 Гц до 1 ГГц.

Одним из перспективных методов разрушения газогидратов в системе «ствол скважины – призабойная зона пласта» является воздействие фокусированным акустическим полем. В исследовании [24] И.А. Фёдоров и Ю.Н. Васильев подробно описывают, как с помощью фокусированного акустического поля произвести подвод тепла не только на забой скважины, но и к призабойной зоне пласта и околоскважинному пространству. Особенно рекомендован этот метод для воздействия на пласт с газовыми гидратами. За счёт высокой акустической проводимости гидратной залежи существует возможность направлять излучение на значительное расстояние от забоя скважины, тем самым повышая зону теплового воздействия. Данный метод также легко сочетается с другими геолого-техническими мероприятиями.

Предотвращение гидратообразования в скважине подразумевает не только использование дополнительных методов, а также установлением оптимального режима работы эксплуатационных скважин. Обеспечение безгидратного режима работы скважины достигается путем ввода ограничений эксплуатации. Устанавливается максимальная скорость потока газа на устье и минимальная скорость потока газа на забое. Задаётся максимальная депрессия и температура на забое скважины. К данным мероприятиям также относят расчёт минимально необходимой дозировки ингибитора гидратообразования.

Метод понижения давления в основном используют для вызова притока газа из газогидратных залежей. В случае, когда насыщенность залежи газовыми гидратами мала и подвижность флюидов в пласте сохранена, понижение забойного давления является эффективным методом извлечения природного газа из газогидратных пластов. Предотвратить влияние эффекта Джоуля-Томпсона на вторичное формирование газогидратов в призабойной зоне пласта при применении исследуемого метода позволит использование нагнетания ингибитора гидратообразования в призабойную зону [25]. Температурный параметр для разработки залежи методом снижения давления рекомендован до 0°C , чтобы избежать замерзания воды в ПЗП и снижения коллекторских свойств. Также необходимо оснащать нагревательными элементами скважинное и устьевое оборудование.

Наиболее распространенным методом предотвращения гидратообразования, является химический метод, который может как дополнять все вышеперечисленные технологии, так и использоваться отдельно. Принцип действия традиционных ингибиторов позволяет изменять условия гидратообразования, уменьшая равновесную температуру формирования гидратов. Современные ингибиторы гидратообразования направлены на блокирование зародышеобразования гидратов и замедляют рост уже образованных кристаллов газогидратов.

Все существующие ингибиторы можно разделить на 3 основные группы:

- 1) термодинамические ингибиторы;
- 2) кинетические ингибиторы;
- 3) антиагломераты.

Действие термодинамических ингибиторов основано на смещении диапазона давления в сторону более высокого, а диапазон температуры в сторону более низкого значения. В качестве ингибиторов выступают такие реагенты, как метанол, гликоли, хлористый кальций, спирты. При грамотно рассчитанной подачи термодинамического ингибитора скважинные термобарические условия могут полностью оказаться за пределами области стабильных газогидратов, что приводит к успешному предотвращению гидратообразования. К преимуществам данного типа ингибиторов относятся значительный опыт их использования, доступность, возможность регенерации, эффективность взаимодействия с любым типом углеводородов в широком температурном диапазоне.

Самым распространённым ингибитором в данной группе выступает метанол, который в больших масштабах применяется на месторождениях Западной Сибири [26]. Данное вещество отличается хорошей антигидратной активностью и достаточно прост в регенерации [27]. Несмотря на его распространённость, ингибитор обладает рядом недостатков. Метанол относится к высокодозируемым ингибиторам, что требует значительной его подачи в газовые скважины. Данную особенность дополняет отсутствие точной методики расчёта расхода метанола в скважину. Перелив метанола в скважины повышает себестоимость добытого газа. Во-вторых, вещество является высокотоксичным и требует соблюдения техник безопасности.

Гликоли, такие как этиленгликоль, диэтиленгликоль и триэтиленгликоль, распространены в применении для осушки газа и обладают большой степенью регенерации, а также малой растворимостью в природном газе [28]. Однако данные вещества не подходят для закачки в скважины и трубопроводы на газовых промыслах Крайнего Севера, так как отрицательная температура внешней среды приводит к увеличению вязкости растворов [25]. Кроме того, система регенерации метанола значительно дешевле системы регенерации гликолей, как и разница в стоимости самих веществ.

Большое количество современных исследований направлено на изучение низкодозируемых ингибиторов гидратообразования, а именно кинетических ингибиторов. При использовании данных ингибиторов скорость нуклеации и роста кристаллов гидрата значительно понижается. В настоящее время кинетический ингибитор доступен в формах водорастворимых полимеров, поликапролактамов, хлорированных полимеров, ионных жидкостей, поливинилпирролидоном и др. [44]. Также было обнаружено, что природные добавки могут обладать действием кинетического ингибитора такие, как крахмал, хитозан, фруктоза и др. В этой связи появилось новое направление в создании экологичных составов с высокой биоразлагаемостью.

Кинетические ингибиторы в разы дешевле термодинамических. Связано это с использованием очень малой дозировки кинетических антигидратных веществ. Отли-

чительным свойством данного типа ингибиторов является то, что эффективность достигается при низких дозировках ингибитора. Исходя из этого, кинетические ингибиторы в разы дешевле термодинамических.

В работе [29] поднимается вопрос об образовании метастабильной фазы клатрата метана в присутствии кинетических ингибиторов марок Luvicap 55W и Luvicap EG. Авторами исследования был доказан факт того, что кинетический ингибитор гидратообразования оказывает влияние на процесс формирования метастабильной фазы. Однако существует много других факторов, влияющих на зародышеобразование гидрата метана.

В последнее время уделяется особое внимание комбинации традиционных термодинамических ингибиторов с низкодозируемыми добавками. Например, в исследованиях [17, 30–32] авторами рассматривается широкий диапазон кинетических добавок к существующим традиционным ингибиторам гидратообразования.

В статье [33] исследовалась эффективность ингибирования гидратов термодинамическими ингибиторами совместно с аминокислотами путём наблюдения за сдвигами кривых гидратного равновесия и тенденциями расчётных температур подавления гидрата при различных концентрациях и давлениях. В результате при смешивании этиленгликоля и глицина наблюдалось улучшение эффективности ингибирования, что доказывает потенциал аминокислот в качестве ингибиторов при эксплуатации скважин в условиях гидратообразования.

Особое внимание стоит уделить исследованию [34], проведённому отечественными учеными в Казани. В работе сделан шаг к разработке отечественных экологических ингибиторов с высокой биоразлагаемостью. Для повышения действия кинетических и антиагломератных ингибиторов гидратообразования в полимерах на водной основе добавлялись растительные масла. В ходе испытаний разработанный состав кинетического ингибитора привёл к снижению роста гидрата и увеличению эффективности ингибирования. Другие испытания этих авторов в работах [35, 36] касаются исследованию водорастворимых полимеров в качестве нового класса эффективных ингибиторов гидратообразования. Результаты экспериментов доказывают положительное влияние водорастворимых полимеров на снижение скорости роста гидратов.

В статьях [34–37] рассматривается использование кинетических ингибиторов на биологической основе двойного действия: ингибирование газогидрата и коррозии. Комплексный ингибитор на основе природного полисахарида хитозана превосходит термодинамические ингибиторы на основе метанола меньшей токсичностью, высокой скоростью биоразлагаемости и двойным действием предупреждения и образования газогидратов, и коррозии оборудования.

Результаты промышленных испытаний кинетических экологических ингибиторов представлены в статье [38]. Ингибитор гидратообразования «КИГ-Дельта» изготавливался из низкомолекулярных циклических полимеров и спиртосодержащего растворителя. В ходе испытаний были достигнуты значительный промежуток времени до формирования газогидрата – 91 час, а также сниженная необходимая подача ингибитора в 5 раз в сравнении с метанолом.

Отечественными учеными в статье [39] описана целесообразность применения кинетических ингибиторов-электролитов на основе хлоридов кальция и магния на месторождениях Западной Сибири. В работе экспериментально рассматривалось влияние некоторого диапазона концентраций альтернативного ингибитора на скорость роста гидрата метана. Обосновано термодинамическое и кинетическое действие исследуемых добавок на основе хлоридов кальция и магния. Перед применением ингибиторов-электролитов как альтернативу высокотоксичного метанола необходимо провести ряд предварительных промышленных испытаний.

Опыт промышленного применения кинетических ингибиторов на отечественном месторождении представлен в исследовании [40]. Также авторами были протестированы следующие ингибиторы гидратообразования: поли-N-винилпирролидон, поликапролактан, СОНГИД-1801А, термодинамический ингибитор – метанол, сополимер поли-N-винилпирролидона и поликапролактама. По результатам испытаний выявлено, что при концентрации одного процентного кинетического ингибитора СОНГИД-1801А снижение температуры гидратообразования достигало 19 °С. Такой же результат был и у метанола, однако концентрация в 32 раза выше. Использование низкодозируемого ингибитора гидратообразования в промышленном применении подтвердило преобладание кинетических ингибиторов по экономическим и технологическим показателям в

сравнении с термодинамическими. В другой работе [41] этими же специалистами проводились опытно-промышленные испытания низкодозированного ингибитора СОНГИД-1801А уже на месторождениях Западной Сибири.

Существует еще один вид ингибиторов гидратообразования – антиагломераты. Данные вещества не препятствуют образованию и росту кристаллов гидрата, однако останавливают агломерацию этих кристаллов, т.е. предотвращают слипание частиц в крупные структуры. В роли антиагломератов выступают соли аммониевых соединений (диэтаноламин), поверхностно-активные вещества и некоторые полимеры и др. На практике антиагломераты чаще встречается в сочетании с другими ингибиторами и обычно используются в условиях сосуществования нефти и воды [42].

Совершенно новый подход к предотвращению гидратообразования в стволе скважины и призабойной зоне пласта представлен в исследовании [43]. Специалистами были изготовлены интеллектуальные микрокапсулы для реализации температурного контроля гидратсодержащих отложений в процессе бурения и разработки. В качестве ядра микрокапсул использовался 40 % раствор тетрабутиламмония, а в качестве материала оболочки – нанокремнезём. При изготовлении применялся метод обратной эмульсионной межфазной полимеризации. Приготовленные микрокапсулы представляли собой квазисферические частицы с гладкой поверхностью, способные реализовать интеллектуальное управление температурой.

В ходе анализа традиционных и современных технологий предотвращения гидратообразования можно сделать следующий вывод. Несмотря на большое количество достижений в данной области, остается нерешенной проблема гидратообразования в системах добычи месторождений Крайнего Севера [26], где эксплуатация скважин дополнительно осложнена суровыми климатическими условиями. В данном регионе на протяжении многих лет борьба с гидратообразованием ведётся подачей метанола в скважины.

Выводы

В данной работе рассмотрены мировые достижения в области предотвращения гидратообразования, а также строение газовых гидратов и некоторые физико-химические свойства. Также приведены наиболее распространенные исследования в области ингибирования природного газа, так как данный метод предотвращения гидратообразования является самым эффективным на сегодня. Замечена тенденция разработки менее токсичных и экономически затратных ингибиторов гидратообразования. Значительное число современных исследований затрагивают численное или программное моделирование, как дополнительный инструмент изучения газовых гидратов в труднодоступных условиях. Также много зарубежных и отечественных работ посвящены исследованию процесса диссоциации газогидратов.

Несмотря на существующий большой опыт эксплуатации скважин в гидратном режиме, а также современной тенденции исследования данной темы, основная проблема предотвращения образования гидратов в стволе и призабойной зоне скважин, эксплуатируемых в условиях наличия ММП в геологическом разрезе скважины в сочетании с низкой температурой пластового газа, остаётся нерешённой. Для добычи трудноизвлекаемого газа туронских залежей малой глубины залегания используют сложную конструкцию скважин: скважины с восходящим окончанием и двухзабойные скважины. Отрицательной особенностью таких скважин является невозможность подачи ингибитора гидратообразования на всю длину ствола скважины. Поступающий по затрубному пространству метанол смешивается с потоком газа у воронки НКТ. По этой причине в части скважины, работающей в гидратном режиме, без подачи ингибитора значительно возрастает риск образования гидратов. В этой связи необходимо разрабатывать комплекс мероприятий по предотвращению гидратообразования в системе «ствол газовой скважины – призабойная зона пласта», включающий в себя корректирование минимально необходимого расхода метанола, обоснование оптимального режима работы газовых скважин, своевременное проведение скважинных испытаний и прогнозирование гидратообразования путём контроля влагосодержания жидкости, а также проведение геолого-технических мероприятий в случае образования гидратов на забое скважины и призабойной зоне пласта.

Предлагаемый подход позволит предупредить образование гидратов не только в стволе эксплуатационной скважины, а также в призабойной зоне пласта, не допуская закупорку поровых каналов породы газовыми гидратами, что, в свою очередь, может привести к недопустимому снижению производительности скважины.

Литература

1. Воробьёв А.Е. Технологии воздействия на нетрадиционные углеводороды / А.Е. Воробьёв, В.П. Малюков. – М. : РУДН, 2009. – 289 с.
2. Дядин Ю.А. Газовые гидраты / Ю.А. Дядин, А.Л. Гуцин // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 3. – С. 55–64.
3. Chen X. Surface area controls gas hydrate dissociation kinetics in porous media / X. Chen, D.N. Espinoza // Fuel. – 2018. – Vol. 234. – P. 358–363.
4. Potential applications based on the formation and dissociation of gas hydrates / H.S. Dong [et al.] // Energy. – 2021. – № 143. – P. 110928.
5. Ma X. Hydrate formation and dissociation characteristics in clayey silt sediment / X. Ma // Natural Gas Science and Engineering. – 2022. – Vol. 100. – P. 104–475.
6. Insights into the Control Mechanism of Heat Transfer on Methane Hydrate Dissociation via Depressurization and Wellbore Heating / Q.C. Wan [et al.] // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2020. – Vol. 59. – № 22. – P. 10651–10663.
7. Yin Z. On the importance of phase saturation heterogeneity in the analysis of laboratory studies of hydrate dissociation / Z. Yin, G. Moridis, P. Linga // Applied Energy. – 2019. – Vol. 255. – P. 113861.
8. Inhibitory effect of water-based drilling fluid on methane hydrate dissociation / X. Zhao [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2019. – Vol. 199. – P. 113–122.
9. Zheng R. Study on the relations between controlling mechanisms and dissociation front of gas hydrate reservoirs / R. Zheng, S. Li, Q. Li // Applied Energy. – 2018. – Vol. 215. – P. 405–415.
10. Запорожец Е.П. Расчёт эффективности одно- и многокомпонентных антигидратных реагентов / Е.П. Запорожец, Н.А. Шостак // Записки горного института. – 2019. – Т. 238. – С. 423–429.
11. Запорожец Е.П. Теоретические аспекты кинетики газовых гидратов / Е.П. Запорожец, Н.А. Шостак // Записки горного института. – 2014. – Т. 210. – С. 11–20.
12. Искандеров С.М. О скрытой теплоте гидратообразования / С.М. Искандеров, Р.М. Мусаев // Газовое дело. – 1970. – № 12. – С. 6–8.
13. Мадыгулов М.Ш. Кинетика образования и роста газогидратов на основе модифицированного льда / М.Ш. Мадыгулов, А.Г. Заводский // Нефть и газ. – 2017. – № 6. – С. 117–122.
14. Нефёдов П.А. Особенности кинетики гидратообразования метана в водных растворах электролитов / П.А. Нефёдов, А.А. Джеджерова, С.И. Истомин // Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – 2014. – № 2(18). – С. 83–89.
15. Смирнов Л.Ф. Кинетические закономерности процесса образования газовых гидратов / Л.Ф. Смирнов // Теоретические основы химической технологии. – 1986. – Т. 20. – № 6. – С. 755–765.
16. Kvamme B. Consistent Thermodynamic Calculations for Hydrate Properties and Hydrate Phase Transitions / B. Kvamme // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2020. – Vol. 65. – № 5. – P. 2872–2893.
17. Nasir Q. A review on the role and impact of various additives as promoters / inhibitors for gas hydrate formation / Q. Nasir, H. Suleman, Y.A. Elsheikh // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2020. – Vol. 76. – P. 103–211.
18. Rasoolzadeh A. Determination of clathrate hydrates dissociation conditions in the presence of gas dehydration, sweetening, and other nitrogenated additives using a predictive thermodynamic approach // A. Rasoolzadeh / Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2022. – Vol. 107. – P. 104–773.
19. Саркисянц Г.А. Предупреждение образования гидратов природных углеводородных газов. – М. : Гостоптехиздат, 1958. – 100 с.
20. Дягтярев Б.В. Борьба с гидратами при эксплуатации газовых скважин в северных районах / Б.В. Дягтярев, Э.Б. Бухгалтер. – М. : Недра, 1976. – 198 с.
21. Истомин В.А. Перспективные направления в технологиях предупреждения образования газовых гидратов / В.А. Истомин // Химия в интересах устойчивого развития. – 1998. – С. 83–92.
22. Бурже Ж. Термические методы повышения нефтеотдачи пластов / Ж. Бурже, П. Сурио, М. Комбарну. – М. : Недра, 1989. – 422 с.
23. Великовский А.С. Борьба с гидратообразованием в призабойной зоне и в стволе газовых скважин / А.С. Великовский, Б.В. Дегтярев // Газовая промышленность. – 1966. – № 8. – С. 10–13.
24. Фёдоров И.А. Исследование перспективного метода воздействия на призабойную зону пласта фокусированным акустическим полем / И.А. Фёдоров, Ю.Н. Васильев // Вести газовой науки. – 2014. – № 4(20). – С. 103–112.
25. Булатов А.И. Асфальто-смоло-парафиновые отложения и гидратообразования: предупреждение и удаление : в 2 томах / А.И. Булатов, Г.В. Кусов, О.В. Савенок. – Краснодар : ООО «Издательский Дом – Юг», 2011. – Т. 1–2. – 346 с.
26. Грунвальд А.В. Использование метанола в газовой промышленности в качестве ингибитора гидратообразования и прогноз его потребления в период до 2030 г. / А.В. Грунвальд // Нефтегазовое дело. Сетевое издание. – 2007. – № 2. – С. 1–25.

27. Истомин В.А. Особенности применения метанола для предупреждения гидратообразования в скважинах Чаяндинского НГКМ / В.А. Истомин // Нефтегазохимия – 2022. – № 1–2. – С. 60–67.
28. Сергеева Д.В. Моноэтиленгликоль как ингибитор газовых гидратов: термодинамический анализ / Д.В. Сергеева, В.Б. Крапивин // Вести газовой науки – 2021. – № 2(47). – С. 155–163.
29. Стопорев А.С. Формируется ли метастабильная фаза гидрата метана в системе вода – метан – кинетический ингибитор? / А.С. Стопорев, В.В. Ярковой // Актуальные проблемы нефти и газа. – 2019. – № 4(27). – С. 1–10.
30. Tetramethyl ammonium chloride as dual functional inhibitor for methane and carbon dioxide hydrates / M.S. Khan [et al.] // Fuel. – 2019. – Vol. 236. – P. 251–263.
31. Современные методы борьбы с гидратообразованием на газовых месторождениях / О.В. Савенок [и др.] // Булатовские чтения. – 2019. – Т. 2. – С. 146–151.
32. Lim V.W.S. Gas hydrate formation probability and growth rate as a function of kinetic hydrate inhibitor (KHI) concentration / V.W.S. Lim // Chemical Engineering Journal – 2020. – Vol. 388. – P. 124–177.
33. Performance of mixture of ethylene glycol and glycine in inhibiting methane hydrate formation / Z. Long [et al.] // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2018. – Vol. 56. – P. 134–140.
34. A new class of promising promising biodegradable kinetic/anti-agglomerant methane hydrate inhibitors based on castor oil / A. Farhadian [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2019. – Vol. 206. – P. 507–517.
35. Waterborne Polyurethanes as a New and Promising Class of Kinetic Inhibitors for Methane Hydrate Formation / A. Farhadian [et al.] // Scientific Reports. – 2019. – Vol. 9. – № 1. – P. 1–10.
36. Farhadian A. Toward a bio-based hybrid inhibition of gas hydrate and corrosion for flow assurance / A. Farhadian, M.A. Varfolomeev, M. Rezaeisadat // Energy. – 2020. – Vol. 210. – P. 118–549.
37. Farhadian A. Waterborne polymers as kinetic/anti-agglomerant methane hydrate and corrosion inhibitors: A new and promising strategy for flow assurance / A. Farhadian // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2020. – Vol. 77. – P. 103–235.
38. Балашова В.Д. Промысловые испытания экологически безопасного малорасходного ингибитора образования газовых гидратов кинетического действия / В.Д. Балашова, И.А. Чернышёв, О.Ю. Коновальчук // Вести газовой науки. – 2018. – № 1(33). – С. 243–247.
39. Тройникова А.А. Экспериментальные исследования ингибиторов гидратообразования на основе хлоридов двухвалентных металлов / А.А. Тройникова, В.А. Истомин, В.Г. Квон // Вести газовой науки. – № 2(30). – С. 104–109.
40. Фаресов А.В. Сравнение эффективности ингибиторов гидратообразования кинетического типа и опыт их промышленного применения в ПАО «Оренбургнефть» / А.В. Фаресов, А.И. Пономарёв // Вести газовой науки. – 2016. – № 2(26). – С. 117–122.
41. Фаресов А.В. Опыт-промышленные испытания ингибитора гидратообразования низкой дозировки «Сонгид-1801А» на месторождениях Западной Сибири / А.В. Фаресов, А.И. Пономарев // Вести газовой науки. – 2018. – № 1(33). – С. 258–264.
42. Kang S. Anti-Agglomeration Effects of Biodegradable Surfactants from Natural Sources on Natural Gas Hydrate Formation / S. Kang // Energies. – 2020. – № 13(5). – 11 p.
43. Preparation and characterization of intelligent temperature-control microcapsules for natural gas hydrate bearing sediment / Y. Zhang [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – Vol. 341. – P. 117–436.
44. Савенок О.В. Сравнительная характеристика ингибиторов гидратообразования, используемых в газовой промышленности / О.В. Савенок, Л.В. Поварова, В.М. Гаргат // Булатовские чтения. – 2019. – Т. 2. – С. 152–156.
45. Березовский Д.А. Гидратообразование и борьба с ним / Д.А. Березовский, О.В. Савенок // Свидетельство о регистрации базы данных RUS 2014620968. Заявка № 2014620644 от 14.05.2014 г.

References

1. Vorobyov A.E. Technologies of impact on non-traditional hydrocarbons / A.E. Vorobyov, V.P. Maluykov. – M. : RUDN, 2009. – 289 p.
2. Dyadin Yu.A. Gas hydrates / Yu.A. Dyadin, A.L. Gushchin // Soros Educational Journal. – 1998. – № 3. – P. 55–64.
3. Chen X. Surface area controls gas hydrate dissociation kinetics in porous media / X. Chen, D.N. Espinoza // Fuel. – 2018. – Vol. 234. – P. 358–363.
4. Potential applications based on the formation and dissociation of gas hydrates / H.S. Dong [et al.] // Energy. – 2021. – № 143. – P. 110928.
5. Ma X. Hydrate formation and dissociation characteristics in clayey silt sediment / X. Ma // Natural Gas Science and Engineering. – 2022. – Vol. 100. – P. 104–475.

6. Insights into the Control Mechanism of Heat Transfer on Methane Hydrate Dissociation via Depressurization and Wellbore Heating / Q.C. Wan [et al.] // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2020. – Vol. 59. – № 22. – P. 10651–10663.
7. Yin Z. On the importance of phase saturation heterogeneity in the analysis of laboratory studies of hydrate dissociation / Z. Yin, G. Moridis, P. Linga // *Applied Energy*. – 2019. – Vol. 255. – P. 113–861.
8. Inhibitory effect of water-based drilling fluid on methane hydrate dissociation / X. Zhao [et al.] // *Chemical Engineering Science*. – 2019. – Vol. 199. – P. 113–122.
9. Zheng R. Study on the relations between controlling mechanisms and dissociation front of gas hydrate reservoirs / R. Zheng, S. Li, Q. Li // *Applied Energy*. – 2018. – Vol. 215. – P. 405–415.
10. Zaporozhets E.P. Calculation of the efficiency of single- and multi-component antihydrate reagents / E.P. Zaporozhets, N.A. Shostak // *Notes of the Mining Institute*. – 2019. – Vol. 238. – P. 423–429.
11. Zaporozhets E.P. Theoretical aspects of the kinetics of gas hydrates / E.P. Zaporozhets, N.A. Shostak // *Notes of the Mining Institute*. – 2014. – Vol. 210. – P. 11–20.
12. Iskanderov S.M. On the hidden heat of hydrate formation / S.M. Iskanderov, R.M. Musaev // *Gas business*. – 1970. – № 12. – P. 6–8.
13. Madygulov M.Sh. Kinetics of formation and growth of gas hydrates based on modified ice / M.Sh. Madygulov, A.G. Zavodsky // *Oil and gas*. – 2017. – № 6. – P. 117–122.
14. Nefyodov P.A. Features of kinetics of methane hydrate formation in aqueous electrolyte solutions / P.A. Nefyodov, A.A. Dzhedgerova, S.I. Istomin // *Actual Issues of Formation Systems Studies of Hydrocarbon Deposits*. – 2014. – № 2(18). – P. 83–89.
15. Smirnov L.F. Kinetic regularities of the process of formation of gas hydrates / L.F. Smirnov // *Theoretical foundations of chemical technology*. – 1986. – Vol. 20. – № 6. – P. 755–765.
16. Kvamme B. Consistent Thermodynamic Calculations for Hydrate Properties and Hydrate Phase Transitions / B. Kvamme // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2020. – Vol. 65. – № 5. – P. 2872–2893.
17. Nasir Q. A review on the role and impact of various additives as promoters / inhibitors for gas hydrate formation / Q. Nasir, H. Suleman, Y.A. Elsheikh // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 76. – P. 103–211.
18. Rasoolzadeh A. Determination of clathrate hydrates dissociation conditions in the presence of gas dehydration, sweetening, and other nitrogenated additives using a predictive thermodynamic approach / A. Rasoolzadeh // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2022. – Vol. 107. – P. 104773.
19. Sargsyants G.A. Prevention of formation of hydrates of natural hydrocarbon gases. – M. : Gostoptekhizdat, 1958. – 100 p.
20. Diagtyarev B.V. Hydrate control during operation of gas wells in the northern regions / B.V. Diagtyarev, E.B. Accountant. – M. : Nedra, 1976. – 198 p.
21. Istomin V.A. Promising directions in the technologies of preventing the formation of gas hydrates / V.A. Istomin // *Chemistry in the interests of sustainable development*. – 1998. – P. 83–92.
22. Bourget Zh. Thermal methods for increasing oil recovery / Zh. Bourget, P. Surio, M. Kombarnu. – M. : Nedra, 1989. – 422 s.
23. Velikovskiy A.S. Fighting hydrate formation in the bottomhole zone and in the gas well bore / A.S. Velikovskiy, B.V. Degtyarev // *Gas industry*. – 1966. – № 8. – P. 10–13.
24. Fedorov I.A. Study of a promising method of influencing the bottomhole zone of a formation with a focused acoustic field / I.A. Fedorov, Yu.N. Vasiliev // *Vesti of gas science*. – 2014. – № 4(20). – P. 103–112.
25. Bulatov A.I. Asphalt-resin-paraffin deposits and hydrate formation: prevention and removal : in 2 vol. / A.I. Bulatov, G.V. Kusov, O.V. Savenok. – Krasnodar : Publishing House – South LLC, 2011. – Vol. 1–2. – 346 p.
26. Grunwald A.V. Use of methanol in the gas industry as an inhibitor of hydrate formation and forecast of its consumption until 2030 / A.V. Grunwald // *Oil and Gas Business*. Online edition. – 2007. – № 2. – P. 1–25.
27. Istomin V.A. Features of Methanol Use to Prevent Hydrate Formation in Wells of the Chayandinsky Oil and Gas Field / V.A. Istomin // *Oil and Gas Chemistry* – 2022. – № 1–2. – P. 60–67.
28. Sergeeva D.V. Monoethylene glycol as an inhibitor of gas hydrates: thermodynamic analysis / D.V. Sergeeva, V.B. Krapivin // *News of gas science* – 2021. – № 2(47). – P. 155–163.
29. Stoporev A.S. Is the metastable phase of methane hydrate formed in the water-methane system – a kinetic inhibitor? / A.S. Stoporev, V.V. Yarkova // *Actual oil and gas problems*. – 2019. – № 4(27). – P. 1–10.
30. Tetramethyl ammonium chloride as dual functional inhibitor for methane and carbon dioxide hydrates / M.S. Khan [et al.] // *Fuel*. – 2019. – Vol. 236. – P. 251–263.
31. Modern methods of combating hydrate formation in gas fields / O.V. Savenok [et al.] // *Bulatov readings*. – 2019. – Vol. 2. – P. 146–151.

32. Lim V.W.S. Gas hydrate formation probability and growth rate as a function of kinetic hydrate inhibitor (KHI) concentration / V.W.S. Lim // *Chemical Engineering Journal* – 2020. – Vol. 388. – P. 124–177.
33. Performance of mixture of ethylene glycol and glycine in inhibiting methane hydrate formation / Z. Long [et al.] // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 56. – P. 134–140.
34. A new class of promising promising biodegradable kinetic/anti-agglomerant methane hydrate inhibitors based on castor oil / A. Farhadian [et al.] // *Chemical Engineering Science*. – 2019. – Vol. 206. – P. 507–517.
35. Waterborne Polyurethanes as a New and Promising Class of Kinetic Inhibitors for Methane Hydrate Formation / A. Farhadian [et al.] // *Scientific Reports*. – 2019. – Vol. 9. – № 1. – P. 1–10.
36. Farhadian A. Toward a bio-based hybrid inhibition of gas hydrate and corrosion for flow assurance / A. Farhadian, M.A. Varfolomeev, M. Rezaeisadat // *Energy*. – 2020. – Vol. 210. – P. 118–549.
37. Farhadian A. Waterborne polymers as kinetic/anti-agglomerant methane hydrate and corrosion inhibitors: A new and promising strategy for flow assurance / A. Farhadian // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 77. – P. 103–235.
38. Balashova V.D. Commercial tests of environmentally safe low-flow inhibitor of formation of gas hydrates of kinetic action / V.D. Balashova, I.A. Cherenyshev, O.Yu. Konovalchuk // *News of gas science*. – 2018. – № 1(33). – P. 243–247.
39. Troinikova A.A. Experimental studies of hydrate formation inhibitors based on divalent metal chlorides / A.A. Troinikova, V.A. Istomin, V.G. Kwon // *Vesti of gas science*. – № 2(30). – P. 104–109.
40. Faresov A.V. Comparison of effectiveness of inhibitors of hydrate formation of kinetic type and experience of their industrial application in PJSC Orenburgneft / A.V. Faresov, A.I. Ponomarev // *News of gas science*. – 2016. – № 2(26). – P. 117–122.
41. Faresov A.V. Experimental tests of the low-dosage hydrate inhibitor Songid-1801A at the fields of Western Siberia / A.V. Faresov, A.I. Ponomarev // *News of gas science*. – 2018. – № 1(33). – P. 258–264.
42. Kang S. Anti-Agglomeration Effects of Biodegradable Surfactants from Natural Sources on Natural Gas Hydrate Formation / S. Kang // *Energies*. – 2020. – № 13(5). – 11 p.
43. Preparation and characterization of intelligent temperature-control microcapsules for natural gas hydrate bearing sediment / Y. Zhang [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. – Vol. 341. – P. 117–436.
44. Savenok O.V. Comparative characteristics of hydrate inhibitors used in the gas industry / O.V. Savenok, L.V. Povarova, V.M. Gargat // *Bulatov readings*. – 2019. – Vol. 2. – P. 152–156.
45. Berezovsky D.A. Hydrate formation and the fight against it / D.A. Berezovsky, O.V. Savenok // Certificate of registration of the RUS 2014620968 database. Application № 2014620644 dated 14.05.2014